

## MICROENCAPSULATED TYPE CURING ACCELERATOR, EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent Number: JP6073163  
Publication date: 1994-03-15  
Inventor(s): MORI SATORU; others: 01  
Applicant(s):: NIPPON KAYAKU CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6073163  
Application Number: JP19930165049 19930611  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G59/40 ; B01J13/02 ; B01J13/14  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain the subject curing accelerator, composed of a core substance which is a phosphoric acid-based curing accelerator and a shell wall component, enclosing the core substance and composed of a polymer consisting essentially of an ethylenic type monomer, excellent in one-pack shelf life at ordinary temperature, curability and physical properties of cured products and useful as coatings, adhesives, etc.

**CONSTITUTION:** The objective curing accelerator is obtained by mixing a phosphoric acid-based curing agent such as triphenylphosphine with an ethylenic type monomer such as methyl methacrylate, styrene or ethylene glycol dimethacrylate and a polymerization initiator such as benzoyl peroxide at ambient temperature, adding the resultant mixture to an aqueous medium containing a surfactant, polyvinyl alcohol, etc., mixing them in a hermetically sealed container, stirring the prepared mixture with stirring blades at 500r.p.m., dispersing the mixture, carrying out reaction at 60 deg.C for 4hr, filtering the reactional solution, washing the filtrate with water and drying the washed filtrate. This curing accelerator is composed of a core substance which is a phosphoric acid-based curing accelerator and a shell wall component, enclosing the core substance and composed of a polymer comprising an ethylenic type monomer as a main polymerization component and capable of achieving the one-pack shelf life at ordinary temperature, curability in use by heating and physical properties of cured products at high levels.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73163

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N K K	8416-4 J		
	N J L	8416-4 J		
B 0 1 J 13/02		6345-4 G	B 0 1 J 13/02	L
		6345-4 G		B
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-165049

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(31) 優先権主張番号 特願平4-191348

(32) 優先日 平4(1992)6月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 森 哲

群馬県高崎市岩鼻町239

(72) 発明者 野路 稔

群馬県高崎市城山町2-11-6

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル型硬化促進剤、これを含むエポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【構成】 芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分がエチレン型単量体を主重合成分とする重合体から成るマイクロカプセル型リン系硬化促進剤及び、これと、エポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物及びその硬化物。

【効果】 本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物は、常温一液保存性、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性を高レベルで達成できるので、塗料、電気、土木、接着分野で応用可能である。さらに、該マイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分がエチレン型単量体を主重成分とする重合体から成るマイクロカプセル型リン系硬化促進剤。

【請求項2】 エポキシ樹脂、硬化剤及び請求項1記載のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロカプセル型リン系硬化促進剤及び、これを含有し、常温で一液保存性と硬化物の物性に優れるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂に代表されるような、主剤と副剤の混合により硬化を開始する二液型熱硬化性樹脂は、優れた反応性、バランスの取れた物性を有する。そのため、自動車や缶類の塗装分野、封止材や積層板等の電気分野、土木、接着分野等、広範囲で利用されている。しかし、主剤と副剤が接触により容易に硬化を開始するため、その保存法は通常、常温二液分離型、または冷蔵（冷凍）一液型保存法が採用されている。常温二液分離型保存法は、使用直前に必要量計り取り、混合しなければならず操作が煩雑である。一方、低温一液保存法は保存コストの面で不利である。

【0003】 そこで、永年、常温で一液保存が可能なエポキシ樹脂組成物が望まれており、その方法も多数検討されている。中でも組成物の一要素をマイクロカプセル化し、常温で一液保存を達成する方法が有望である。例えば、特開平3-182520に開示されているような硬化剤のマイクロカプセル化が行われてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 アミン系硬化剤等をマイクロカプセル化する場合、水への溶解度が大きいものはマイクロカプセル製造時の分散系が安定せず、含有濃度が高い安定なカプセル体が得にくい。従って、常温一液保存性が達成されても、樹脂組成物へのカプセル体の添加量を増大させなければならず、カプセル膜材が硬化物の物性に与える影響が大きい。現状では、常温一液保存性、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性の三点を高レベルで達成しているエポキシ樹脂はない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであって、水への溶解度が比較的小さいリン系硬化促進剤を芯物質とするため、硬化促進剤の含有濃度が高いマイクロカプセルを安定に得ることができる。それにより、常温一液保存性（エポキ

シ樹脂や硬化剤には、軟化点が高く常温で固体状態で存在するものもあるが、ここでは、固液の区別なく、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化促進剤等を混合したものを“一液”という。）、加熱使用時の硬化性及び硬化物の物性の三点を高レベルで達成できる。すなわち、本発明は、（1）芯物質がリン系硬化促進剤であり、該芯物質を包含する殻壁成分（カプセル膜材）がエチレン型単量体を主重成分とする重合体からなるマイクロカプセル型リン系硬化促進剤、及び（2）エポキシ樹脂、硬化剤及び上記（1）記載のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、及び（3）上記（2）記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物、に関する。

【0006】 本発明において、マイクロカプセル化すべきリン系硬化促進剤としては、有機ホスフィン化合物、例えば、第一ホスフィン、第二ホスフィン、第三ホスフィン、より具体的には、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン等のアルキルホスフィン、フェニルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジアミルホスフィン等のジアルキルホスフィン、ジフェニルホスフィン、メチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、アルキルジフェニルホスフィン、ジアルキルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリトリルホスフィン、p-スチリルホスフィン、トリ（2，6-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン等、

【0007】 ホスフィノアルカン化合物、例えばビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1，4-（ジフェニルホスフィノ）ブタン等、その他、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等が例示され、特に限定されない。

【0008】 マイクロカプセル化する膜材（殻壁成分）である重合体を製造するのに用いるエチレン型単量体としては、（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル等（これらエステルとしては、例えば炭素数1～8のアルキルエステルや、このアルキルエステルのアルキル基がフェニル基等の置換基を有するもの等が挙げられる。）その他、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等の単官能性単量体及び、多官能性単量体、例えばエチレングリコー

3

ルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が例示される。

【0009】これらの単量体は、所望の特性を得るために、通常2種類以上併用する。特に単官能性単量体の一部多官能性単量体を加えて架橋するのが好ましい。この場合の使用割合は、単官能性単量体50~95重量%、多官能性単量体5~50重量%が好ましい。また、芯物質1重量部に対して、使用するエチレン型単量体は好ましくは1~4.9重量部より好ましくは1~1.9重量部である。

【0010】マイクロカプセルの製造法は種々挙げられるが、通常の懸濁重合法又は乳化重合法に則ることができる。具体的には、リン系硬化促進剤、単量体及び重合開始剤等を予め混合し疎水性カプセル材料とし、それを分散剤、必要により電解質、無機微粉末等を配合した水性媒体中に添加、攪拌し分散粒子を得る。ここで、攪拌羽根の回転数や分散(安定)剤の添加量を調整することによって、マイクロカプセルの平均粒径が0.1~500 $\mu$ m、より好ましくは1~100 $\mu$ mとなるようにする。もちろん、所望によりホモジナイザー等の分散機を用いてもよい。その後、必要に応じ系内を窒素置換し、加熱重合反応させる。反応温度は、60~100℃が好ましく、反応時間は3~10時間が好ましい。反応終了後、ろ過、水洗、乾燥し、硬化促進剤含有微粒子(本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤)を得る。

【0011】重合開始剤としては、一般的には、アゾ化合物、例えば、V-70、V-68、V-65、V-60、V-59、V-40、V-601(いずれも和光純薬製)等や、有機過氧化物、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、*o*-メチルベンジルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、クメンハイドロパーオキサイド等が例示される。重合開始剤の使用量は、単量体100重量部に対して0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部である。

【0012】水性媒体中には、分散剤等を加え、分散系を安定化する。分散剤としては分散(安定)作用があるものならば特に限定されないが、非イオン性界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシソルビタンモノオレート等、

【0013】陰イオン性界面活性剤、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等、陽イオン性界面活性剤、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチル

4

アンモニウムクロライド等、水溶性高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等が例示される。これらの分散剤は、二種類以上併用してもよい。

【0014】本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、硬化すべきエポキシ樹脂組成物に配合する。エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤を主成分とし、使用目的に応じて、無機充填剤、加とう性付与剤、有機充填剤、溶媒、希釈剤、顔料、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を配合することができる。

【0015】エポキシ樹脂としては、一分子中にエポキシ基を二つ以上持つ化合物ならば特に限定されないが、グリシジルエーテル系のエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、レゾルシンのグリシジルエーテル、グリセリンのグリシジルエーテル、ポリアルキレンオキシサイドのグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル及びそれらのオリゴマー、

【0016】さらにフェノールノボラックのグリシジルエーテル等に代表されるような、フェノール類、オルトクレゾール類及び/又はナフトール類等とホルマリン類、脂肪族や芳香族アルデヒド類或はケトン類との縮合体のエポキシ化物、脂環式エポキシ樹脂、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジバート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート等が例示される。

【0017】その他、グリシジルエステル系のエポキシ樹脂、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヘドロフタル酸ジグリシジルエステル等、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、例えば、N,N-ジグリシジリアニン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、複素環式エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジリスジアヌレート等が例示され、これらエポキシ樹脂は併用してもよい。

【0018】硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤ならば特に限定されないが、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が例示される。具体的には、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類、芳香環を含む脂肪族ポリアミン類、脂環式及び環状ポリアミン類、芳香族第一アミン類等、脂肪族酸無水物類、脂環式酸無水物類、芳香族酸無水物類、ハロゲン系酸無水物類等、トリスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が例示される。またこれらの硬化剤は併用も可能である。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物における硬化剤の使用量は、特に制限はないが、エポキシ樹脂中のエポキシ1当量に対して、0.1~2.0当量が好まし

5

く、より好ましくは0.3～1.5当量である。また、マイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、含有される硬化促進剤量が、エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05～5.0重量部、より好ましくは0.07～3.0重量部になるように配合する。本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得ることができる。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来知られている方法と同様の方法で硬化させ容易にエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物の成分を必要に応じてニーダー、押し出し機、ロール等を用いて均一に混合した後、必要に応じて溶解し、注型あるいはトランスファー成型機等を用いて成型し、さらに、80～200℃で0.5～10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

【0021】また、本発明のエポキシ樹脂組成物は溶剤と混合して、ガラス繊維、ガラス布、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙等の基材に含浸させた後加熱乾燥して得たプリプレグを、熱プレス成型して硬化物を得ることもできる。また、一般的なワニス調製、含浸、乾燥、プリプレグ化、積層、硬化により積層板とすることも可能である。さらに、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、固形エポキシ樹脂、芳香族アミン、ポリカルボン酸及びその酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、ジシアンジアミド等の硬化剤、顔料及びレベリング剤等を加えて、熱ロールやニーダーで練り混ぜ、その後分級粉砕し粉体塗料とし、静電塗装法や流動浸漬法で被着体に塗布し、加熱、溶解、硬化後、塗膜を得ることもできる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、常温一液保存性に優れ、加熱硬化性及び硬化物の物性へのカプセル膜材による影響は殆どなく、塗装、電気、土木、接着の各分野において利用することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

【0023】実施例1

疎水性マイクロカプセル材料の調製

トリフェニルホスフィン10重量部、メタクリル酸メチル16重量部、スチレン16重量部、エチレングリコールジメタクリレート8重量部、V-60、0.025重量部、V-40、0.025重量部を室温で混合した。

【0024】水性媒体の調製

水200重量部、ネオベレックス No. 6F (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、花王(株)製) 0.2重量部、ポリビニルアルコール(クラレ(株)製) 0.125重量部を混合した。

【0025】マイクロカプセル化

表1 (1) (表中、数字は重量部を示す)

実施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MMA	19	16			16	16	12	16	

6

上記のマイクロカプセル材料と水性媒体を密封容器内で混合し、攪拌羽根で500 r. p. m. で攪拌しながら分散した。容器内を窒素置換した後、60℃で4時間反応した。反応終了後、溶液をろ過、水洗、乾燥し平均粒径50μmのマイクロカプセル(本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤)を30重量部得た。

【0026】貯蔵安定性及び硬化物の物性の測定

エピコート828 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製) 100重量部、リカシッドMT-500 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化学(株)製) 91重量部、上記で調製したマイクロカプセル、7.7重量部を混合して一液型エポキシ樹脂組成物を調製した。この組成物の貯蔵安定性をゲルタイムテスターNo. 153 (安田精器(株))により、50℃で測定したところそのゲル化時間は600、000秒であった。(以後、50℃でのゲル化時間が300、000秒以上のものを良、60、000秒未満のものを不良とする。)また、この組成物を150℃で3時間硬化した硬化物のTg点(ガラス転移温度)を熱機械試験機(TMA-7000、真空理工(株))を用いて測定したところ、135℃であった。

【0027】実施例2～14

芯物質、エチレン型単量体を表1に示したように変更し、それ以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセルを調製し、貯蔵安定性の測定を行なった所、それらの貯蔵安定性はいずれも良であった。又、硬化物のTg点を測定したところ、硬化促進剤をマイクロカプセル化したことによる硬化物のTg点への影響は、いずれの場合もほとんど認められなかった。

【0028】表1中の略号の説明

MMA: メチルメタクリレート

St: スチレン

t-BMA: t-ブチルメタクリレート

VAc: 酢酸ビニル

EGDM: エチレングリコールジメタクリレート

DVB: ジビニルベンゼン

TPP: トリフェニルホスフィン

TBP: トリブチルホスフィン

TTP: トリトリルホスフィン

DPPM: ビス(ジフェニルフォスフィノ)メタン

TPP-TPB: トリフェニルフォスフィン-トリフェニルボラン

PP: フェニルホスフィン

DPP: ジフェニルホスフィン

【0029】

【表1】

7									8
St	16	19			16	16	12		20
t-BMA	16		16	32					
VAc								16	12
EGDM	8	9.5	8	8	8	8	6		6
DVB								8	2
TPP	10	2.5	10	10			20	10	10
TBP					10				
TTP						10			
貯蔵安定性	良	良	良	良	良	良	良	良	良

【0030】

\*10\*【表2】

表1(2) (表中、数字は重量部を示す)

実施例	11	12	13	14
MMA	16	16	16	16
St	16	16	16	16
EGDM	8	8	8	8
DPPM	10			
TPP-TBP		10		
PP			10	
DPP				10
貯蔵安定性	良	良	良	良

## 【0031】比較例1

エビコート828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）製）100重量部、リカシッドMT-500（メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化（株）製）91重量部、TPP1重量部を混合し、貯蔵安定性を測定したところ不良であった。また、貯蔵前のこの一液型エポキシ樹脂組成物を150℃で3時間硬化した硬化物のTg点を測定したところ、137℃であった。

## 【0032】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセル型リン系効果

促進剤をエポキシ樹脂組成物に配合することにより、貯蔵安定性を長期間保持することが可能であり、かつ硬化物の物性に与える影響は少ない。従って、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤をエポキシ樹脂組成物に配合し、塗料、電材、土木、接着等広範囲の用途に利用可能である。更に、本発明のマイクロカプセル型リン系硬化促進剤は、エポキシ樹脂に限らず主剤と副剤の混合により硬化を開始するような二液型熱硬化製樹脂組成物、例えば、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用が可能である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

B01J 13/14